

No active trail

**DELPHION****Select CR****View Details**[Log Out](#) [Work Files](#) [Saved Searches](#)[RESEARCH](#)[PRODUCTS](#)[INSIDE DELPHION](#)

My Account

Search: Quick/Number Boolean Advanced Derwent

**The Delphion Integrated View: INPADOC Record**Get Now:  PDF | [More choices...](#)Tools: Add to Work File:  Create new Work File View: Jump to: [Top](#)[Go to: Derwent](#)[Email this to a](#)**>Title:** CN1350706A: Lithium-mixed oxide particles coated with metal-oxidesHigh  
Resc**Derwent Title:** Lithium based composite oxide particles for battery cathode, which are coated with one or more metal oxides [Derwent Record]**Country:** CN China**Kind:** A Unexamined APPLIC. open to Public inspection i (See also: [CN1350706T](#))**Inventor:** R. OESTEN; Germany  
U. HEIDER; Germany  
A. KOERNER; Germany**Assignee:** MERCK PATENT GMBH Germany  
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)**Published / Filed:** 2002-05-22 / 2000-04-25**Application Number:** CN2000000807605**IPC Code:** H01M 4/50; H01M 4/52; H01M 4/62; H01M 10/40;**ECLA Code:** None**Priority Number:** 1999-05-15 [DE1999019922522](#)**BEST AVAILABLE COPY****INPADOC Legal Status:** None [Get Now: Family Legal Status Report](#)**Family:**

PDF	Publication	Pub. Date	Filed	Title
<input checked="" type="checkbox"/>	WO0070694A1	2000-11-23	2000-04-25	LITHIUM-MIXED OXIDE PARTICLES COATED WITH METAL-OXIDES
<input checked="" type="checkbox"/>	JP2003500318T2	2003-01-07	2000-04-25	
<input checked="" type="checkbox"/>	EP1188196A1	2002-03-20	2000-04-25	LITHIUM-MIXED OXIDE PARTICLES COATED WITH METAL-OXIDES
<input checked="" type="checkbox"/>	DE19922522A1	2000-11-16	1999-05-15	Beschichtete Lithium-Mischoxid-Partikel und deren Verwendung
<input checked="" type="checkbox"/>	CN1350706T	2002-05-22	2000-04-25	Lithium-mixed oxide particles coated with meta oxides
<input checked="" type="checkbox"/>	CN1350706A	2002-05-22	2000-04-25	Lithium-mixed oxide particles coated with meta oxides
<input checked="" type="checkbox"/>	CA2373756AA	2000-11-23	2000-04-25	COATED LITHIUM MIXED OXIDE PARTICLES
<input checked="" type="checkbox"/>	BR0010566A	2002-02-19	2000-04-25	PARTICULAS MISTURADAS DE OXIDO DE LITIO REVESTIDAS
<input checked="" type="checkbox"/>	AU0047512A5	2000-12-05	2000-04-25	LITHIUM-MIXED OXIDE PARTICLES COATED WITH METAL-OXIDES

9 family members shown above

No active trail

**DELPHION****RESEARCH****PRODUCTS****INSIDE DELPHION**

Log Out | Work Files | Saved Searches

My Account

Search: Quick/Number Boolean Advanced Derwent

Select CR

View Details

**Derwent Record**[Email this to](#)View: [Expand Details](#) Go to: [Delphion Integrated View](#)Tools: Add to Work File: [Create new Work File](#) 

Derwent Title: **Lithium based composite oxide particles for battery cathode, which are coated with one or more metal oxides**

Original Title:  [DE19922522A1: Beschichtete Lithium-Mischoxid-Partikel und deren Verwendung](#)

Assignee: **MERCK PATENT GMBH** Standard company  
Other publications from [MERCK PATENT GMBH \(MERE\)...](#)

Inventor: **AMANN A; HEIDER U; KUEHNER A; LOTZ N; NIEMAN M; NIEMANN M; OESTEN R;**

Accession/  
Update: **2001-000539 / 200314**

IPC Code: **C01D 15/00 ; C01G 45/00 ; H01M 4/50 ; C01G 51/00 ; C01G 53/00 ; H01M 4/02 ; H01M 4/48 ; H01M 4/52 ; H01M 4/58 ; H01M 4/62 ; H01M 10/40 ;**

Derwent Classes: **L03; X16; L02;**

Manual Codes: **L02-A(R耐火材料,陶瓷,水泥 - 制造方法,  
设备[未分类]), L03-E01B5(碱金属电极和  
未指定的电极用于碱性电池), X16-B01F1(锂基),  
X16-E01C1(氧化物,复氧化物), X16-E01G(制造)**

Derwent Abstract: **(DE19922522A) Novelty - Lithium-mixed oxide particles are coated with one or more metal oxides.**

**Detailed Description** - An INDEPENDENT CLAIM is also included for the production of the lithium-mixed oxide particles coated with one or more metal oxides comprising:

- (a) suspending the particles in an organic solvent;
- (b) reacting the suspension with a solution of a hydrolyzable metal compound and a hydrolysis solution;
- (c) filtering off the coated particles; and
- (d) drying and optionally calcining.

**Use** - For 4V cathodes for electrochemical cells, batteries and secondary lithium batteries (claimed).

**Advantage** - The electrode material has improved storage stability.

Dwg.0/0

Family:

PDF Patent	Pub. Date	Derwent Update	Pages	Language	IPC Code
<input checked="" type="checkbox"/> <a href="#">DE19922522A1 *</a>	2000-11-16	200101	6	German	C01G 45/00
Local appls.: DE1999001022522 Filed:1999-05-15 (99DE-1022522)					
JP2003500318W =	2003-01-07	200314	28	English	C01G 45/00
Local appls.: Based on <a href="#">WO00070694</a> (WO 2000070694) <a href="#">WO2000EP0003682</a> Filed:2000-04-25 (2000WO-EP03682) <a href="#">JP2000000619043</a> Filed:2000-04-25 (2000JP-0619043)					
<input checked="" type="checkbox"/> <a href="#">CN1350706A</a> =	2002-05-22	200258		English	H01M 4/50
Local appls.: <a href="#">CN2000000807605</a> Filed:2000-04-25 (2000CN-0807605)					

<input checked="" type="checkbox"/> EP1188196A1 =	2002-03-20	200227	German	H01M 4/50
Des. States: (R) AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI				
Local appls.: Based on <u>WO00070694</u> (WO 200070694) <u>EP2000000929419</u> Filed:2000-04-25 (2000EP-0929419) <u>WO2000EP0003682</u> Filed:2000-04-25 (2000WO-EP03682)				
KR2013887A =	2002-02-21	200257	English	C01D 15/00
Local appls.: KR2001000714531 Filed:2001-11-14 (2001KR-0714531)				
<input checked="" type="checkbox"/> BR0010566A =	2002-02-19	200222	PT_BR	H01M 4/50
Local appls.: Based on <u>WO00070694</u> (WO 200070694) <u>BR2000000010566</u> Filed:2000-04-25 (2000BR-0010566) <u>WO2000EP0003682</u> Filed:2000-04-25 (2000WO-EP03682)				
<input checked="" type="checkbox"/> AU0047512A =	2000-12-05	200113	English	H01M 4/50
Local appls.: Based on <u>WO00070694</u> (WO 200070694) <u>AU2000000047512</u> Filed:2000-04-25 (2000AU-0047512)				
<input checked="" type="checkbox"/> WO0070694A1 =	2000-11-23	200101	29	German
(N) AE AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY CA CH CN CR CU CZ DE DK DM EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW (R) AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS LU MC MW NL OA PT SD SE SL SZ TZ UG ZW				
Local appls.: <u>WO2000EP0003682</u> Filed:2000-04-25 (2000WO-EP03682)				

 INPADOC [Show legal status actions](#)

Legal Status:

 First Claim: [Show all claims](#) 1. Lithium-Mischoxid-Partikel, **dadurch gekennzeichnet**, daß diese mit einem oder mehreren Metalloxiden beschichtet sind.

 Priority Number:

Application Number	Filed	Original Title
DE1999001022522	1999-05-15	

 Title Terms: LITHIUM BASED COMPOSITE OXIDE PARTICLE BATTERY CATHODE COATING ONE MORE METAL

Pricing [Current charges](#)

**Derwent Searches:** [Boolean](#) | [Accession/Number](#) | [Advanced](#)

Data copyright Thomson Derwent 2003

**THOMSON**  
★

Copyright © 1997-2005 The Thomson Corp  
[Subscriptions](#) | [Web Seminars](#) | [Privacy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact Us](#) | [Help](#)

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H01M 4/50

H01M 4/52 H01M 4/62

H01M 10/40

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00807605.7

[43] 公开日 2002 年 5 月 22 日

[11] 公开号 CN 1350706A

[22] 申请日 2000.4.25 [21] 申请号 00807605.7

[30] 优先权

[32] 1999.5.15 [33] DE [31] 19922522.2

[86] 国际申请 PCT/EP00/03682 2000.4.25

[87] 国际公布 WO00/70694 德 2000.11.23

[85] 进入国家阶段日期 2001.11.15

[71] 申请人 默克专利股份有限公司

地址 德国达姆施塔特

[72] 发明人 R·奥斯顿 U·海德 A·库纳

N·罗兹 A·阿曼

M·尼曼

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 王杰

权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 金属氧化物涂覆的锂混合氧化物颗粒

[57] 摘要

本发明涉及涂有金属氧化物的锂混合氧化物颗粒。所述颗粒用于改善电化学电池的特性。本发明还涉及作为阴极的选自  $\text{Li}(\text{MnMe}_x)_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}(\text{CoMe}_x)\text{O}_2$  和  $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x}, \text{Co}_x \text{Me}_y)\text{O}_2$  的未掺杂和掺杂的混合氧化物。 $\text{Me}$  是来自元素周期表中 IIa、IIIa、IVa、IIb、IIIb、IVb、VIIb 和 VIII 族的至少一种金属阳离子。尤其合适的金属阳离子是铜、银、镍、镁、锌、铝、铁、钴、铬、钛和锆。锂尤其可用于尖晶石组合物。本发明还涉及了适用于 4V 阴极并具有改进的高温特性的锂嵌入和插入化合物，尤其是在高于室温时。本发明还涉及其生产方法和用途，尤其是在电化学电池中用作阴极材料。各种金属氧化物，尤其是 Zr、Al、Zn、Y、Ce、Sn、Ca、Si、Sr、Mg 和 Ti 的氧化物或混合氧化物，和它们的混合物，例如， $\text{ZnO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{MgO}$  可用于涂覆材料。已经发现，涂覆所述金属氧化物可极大地抑制电解质与电极材料的非所需反应。

知识产权出版社出版

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

## 权利要求书

1. 锂混合氧化物颗粒，其特征在于它们涂有一种或多种金属氧化物。
2. 根据权利要求 1 的锂混合氧化物颗粒，其特征在于所述颗粒选自  $\text{Li}(\text{MnMe}_z)_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}(\text{CoMe}_z)\text{O}_2$  和  $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x-y} \text{Co}_x \text{Me}_y)\text{O}_2$ ，和其它锂嵌入和插入化合物。
3. 根据权利要求 1 或 2 的锂混合氧化物颗粒，其特征在于所述金属氧化物选自  $\text{ZnO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{MgO}$ 。
4. 根据权利要求 1-3 任一项的锂混合氧化物颗粒，其特征在于所述金属氧化物的层厚度为 0.05-3 微米。
5. 阴极，基本由根据权利要求 1-4 任一项的锂混合氧化物颗粒和常规载体材料和辅助材料构成。
6. 生产涂覆有一种或多种金属氧化物的锂混合氧化物颗粒的方法，其特征在于：  
将颗粒悬浮在有机溶剂中，将该悬浮液与可水解的金属化合物的溶液和水解溶液混合，然后过滤出涂覆颗粒，干燥并任选地煅烧。
7. 根据权利要求 6 的生产涂覆有一种或多种金属氧化物的锂混合氧化物颗粒的方法，其特征在于所述金属氧化物选自  $\text{ZnO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{MgO}$ 。
8. 根据权利要求 6 的生产涂覆有一种或多种金属氧化物的锂混合氧化物颗粒的方法，其特征在于所述水解溶液是酸、碱或水。
9. 根据权利要求 1-4 任一项的涂覆锂混合氧化物颗粒用于生产具有改进的高于室温的温度下的储存寿命和循环稳定性的阴极的用途。
10. 根据权利要求 1-4 任一项的涂覆锂混合氧化物颗粒用于生产 4V 阴极的用途。
11. 根据权利要求 1-4 任一项的涂覆锂混合氧化物颗粒用于电化学电池、电池组和二次锂电池中的电极的用途。

## 说 明 书

## 金属氧化物涂覆的锂混合氧化物颗粒

本发明涉及用于提高电化学电池性能的涂覆的锂混合氧化物颗粒。

非常需要可充电的锂电池，而且这种需求在将来会有很大增长。这是因为这些电池的高的可实现能量密度和低的重量。这些电池用于移动电话、便携式摄像机、膝上机等。

人们知道，由于锂在溶解和沉积时形成树枝晶，因此使用金属锂作为阳极材料导致该电池的循环次数不足且安全隐患明显（内部短路）（J. Power Sources, 54(1995) 151）。

这些问题的解决通过使用能够可逆嵌入锂离子的其它化合物替代锂金属阳极而实现。锂离子电池的功能原理基于阴极材料和阳极材料能够可逆嵌入锂离子，即，在充电时，锂离子由阴极迁移，扩散经过电解质，然后嵌入阳极。在放电时，相同过程逆向进行。由于这种操作模式，这些电池也称作“摇椅”电池或锂离子电池。

这种电池的所得电压由电极的锂嵌入电势来确定。为了获得最高的可得电压，需要使用能够在很高电势下嵌入锂离子的阴极材料和能够在很低电势下嵌入锂离子的阳极材料（相对  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ）。满足这些要求的阴极材料为具有层状结构的  $\text{LiCoO}_2$  和  $\text{LiNiO}_2$ 、和具有三维立方结构的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 。这些化合物在约 4V（相对  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ）的电势下脱嵌入锂离子。在阳极化合物的情况下，某些碳化合物如石墨满足低电势和高容量的要求。

在 20 世纪 90 年代初，Sony 向市场推出一种由锂钴氧化物阴极、非水液体电解质和碳阳极组成的锂离子电池（Progr. Batteries Solar Cells, 9(1990) 20）。

对于 4V 阳极，已经讨论和使用了  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、和  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 。所用电解质为除了电解质盐还包含非质子传递溶剂的混合物。最常用的溶剂为碳酸亚乙基酯（EC）、碳酸亚丙基酯（PC）、碳酸二甲基酯（DMC）、

碳酸二乙基酯(DEC)、和碳酸乙基甲基酯(EMC)。尽管已经讨论了全系列的电解质盐，但实际上没有例外地使用  $\text{LiPF}_6$ 。所用阳极一般为石墨。

已有技术电池的一个缺点在于，在高温下的储存寿命和循环特性不好。其原因在于所用的电解质和阴极材料两者，尤其是锂-锰尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 。

但锂-锰尖晶石是一种非常有前途的用作便携电池的阴极材料。相对  $\text{LiNiO}_2$ -和  $\text{LiCoO}_2$ -基阴极的优点在于，充电状态下的安全性提高，毒性低且原料成本较低。

锂锰尖晶石的缺点在于，它的容量低和高温储存寿命不令人满意而在高温下的循环特性不好。其原因认为是在于二价锰在电解质中的溶解性 (Solid State Ionics 69(1994) 59; J. Power Sources 66(1997) 129; J. Electrochem. Soc. 144(1997) 2178)。在尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  中，锰以两种氧化态存在，即三价和四价。含  $\text{LiPF}_6$  的电解质总是包含某些水污染物。这种水与导电盐  $\text{LiPF}_6$  反应形成  $\text{LiF}$  和酸组分，如 HF。这些酸组分与尖晶石中的三价锰反应形成  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  (歧化反应:  $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$ )。这种退化甚至在室温下进行，但在高温下加速。

提高尖晶石在高温下的稳定性的一种方法是将其掺杂。例如，某些锰离子可用其它的，例如三价金属阳离子替代。Antonini 等人介绍，掺杂镓和铬的尖晶石(例如， $\text{Li}_{1.02}\text{Ga}_{0.025}\text{Cr}_{0.025}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ )在 55°C 下具有令人满意的储存寿命和循环特性 (J. Electrochem. Soc. 145(1998) 2726)。

Bellcore Inc 的研究人员随后提出了类似方案。他们用铝替代部分锰，并用氟离子替代部分氧离子 ( $(\text{Li}_{1+x}\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y})\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ )。这种掺杂同样提高了在 55°C 下的循环特性 (W09856057)。

另一途径包括改性阴极材料的表面。美国专利 5695887 提出具有较低表面积且其催化中心通过螯合剂如乙酰基丙酮处理而得以饱和的尖晶石阴极。这种阴极材料具有明显较低的自放电性和在 55°C 下的改进储存寿命。在 55°C 下的循环特性仅稍微提高 (Solid State Ionics 104(1997) 13)。

还可以用例如一层硼酸锂玻璃涂覆阴极颗粒 (Solid State Ionics 104(1997) 13). 为此，将尖晶石加入  $H_3BO_3$ 、 $LiBO_2 \cdot 8H_2O$  和  $LiOH \cdot H_2O$  的甲醇溶液，然后在 50–80°C 搅拌，直到溶剂完全挥发。随后将粉末在 600–800°C 下加热以完全转化成硼酸盐。这提高了在高温下的储存寿命，但没有发现能提高循环特性。

在 WO98/02930 中，使用碱金属氢氧化物溶液处理未掺杂尖晶石。处理后的尖晶石随后在  $CO_2$  气氛中加热，将粘附的氢氧化物转化成相应的碳酸盐。已如此改性的尖晶石具有改进的高温储存寿命和在高温下的改进循环特性。

已经多次描述，涂覆电极能够提高锂离子电池的各种性能。

例如，阴极和/或阳极通过将活性材料与粘合剂和导电材料一起作为膏体施用到集电体上而涂覆。随后，将由涂覆材料、粘合剂和/或溶剂组成的膏体施用到电极上。所述涂覆材料是无机和/或有机材料，它可以是导电的，如  $Al_2O_3$ 、镍、石墨、 $LiF$ 、PVDF 等。包含包括这种涂覆电极的锂离子电池具有高电压和容量以及改进的安全特性 (EP836238)。

美国专利 5869208 还采用了一种非常类似的工艺。在此，同样是首先生产出电极膏体(阴极材料：锂-锰尖晶石)，然后施用到集电体上。随后将由金属氧化物和粘合剂组成的保护层作为膏体施用到电极上。所用的金属氧化物为，例如氧化铝、氧化钛和氧化锆。

在 JP08236114 中，电极同样首先，优选使用  $LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$  作为活性材料来制备，然后将氧化物层通过溅射、真空汽相沉积或 CVD 而施加。

在 JP09147916 中，由固体氧化物颗粒，例如  $MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$ 、 $ZrO_2$ 、 $Al_2O_3$  或  $SiO_2$  和聚合物组成的保护层施用到集电体包括电极的那面。这样，可实现高电压和高循环特性。

JP09165984 随后提出另一途径。所用的阴极材料是涂有氧化硼的锂-锰尖晶石。该涂层在合成尖晶石的过程中生成的。为此，将锂、锰和硼的化合物在氧化气氛下煅烧。以此所得涂有氧化硼的尖晶石在高电

压下没有锰溶解。

然而，例如描述于 JP07296847，不仅将氧化态材料而且将聚合物用于制备该涂层以提高安全特性。JP08250120 在涂层中使用了硫化物、硒化物和碲化物来提高循环性能，而且 JP08264183 在涂层中使用了氯化物来提高循环寿命。

本发明的一个目的是提供在高温下(尤其是高于室温)具有改进的储存寿命和循环稳定性但没有已有技术缺点的电极材料。

本发明的目的通过涂有一种或多种金属氧化物的锂混合氧化物颗粒而实现。

本发明还提供了一种涂覆锂混合氧化物颗粒的方法，并提供了其在电化学电池(cell)、电池组(battery)、锂二次电池中的应用。

本发明涉及作为阴极材料的未掺杂或掺杂的混合氧化物，选自  $\text{Li}(\text{MnMe}_z)_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}(\text{CoMe}_z)\text{O}_2$  和  $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Me}_y)\text{O}_2$ ，其中 Me 是来自元素周期表中 IIa、IIIa、IVa、IIb、IIIb、IVb、VIb、VIIb 和 VIII 族的至少一种金属阳离子。尤其合适的金属阳离子是铜、银、镍、镁、锌、铝、铁、钴、铬、钛和锆，还有用于尖晶石化合物的锂。本发明还类似地涉及了其它的适用于 4V 阴极的锂嵌入和插入化合物(该化合物具有改进的高温性能，尤其是高于室温下)、其生产方法和用途，尤其是在电化学电池中用作阴极材料。

在本发明中，锂混合氧化物颗粒涂有金属氧化物以得到改进的高温(高于室温)储存寿命和循环稳定性。

合适的涂覆材料为各种金属氧化物，尤其是选自 Zr、Al、Zn、Y、Ce、Sn、Ca、Si、Sr、Mg 和 Ti 的氧化物或混合氧化物，和它们的混合物，例如， $\text{ZnO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{MgO}$ 。

已经发现，涂覆所述金属氧化物可极大地抑制电解质与电极材料的非所需反应。

已经惊人地发现，通过涂覆锂混合氧化物颗粒可显著改善由其得到的阴极的高温循环稳定性。这实质上使得与未涂覆的阴极材料相比经

涂覆阴极材料的每循环的容量损失减半。

此外，已经发现，具有改进的高于室温的储存寿命。涂覆有金属氧化物的尖晶石的锰溶出显著降低。

此外，还发现，涂覆单个颗粒比起涂覆电极条有许多优点。如果电极材料在涂覆条的情况下受损，电解质会侵蚀大部分的活性材料，但如果是涂覆的单个颗粒，这些非所需的反应会非常局部化。

涂覆工艺可获得的涂层厚度在 0.03 微米至 5 微米。优选的厚度在 0.05 微米至 3 微米。锂混合氧化物颗粒可涂有一层或多层。

采用常规的载体材料和辅助材料，涂覆的锂混合氧化物颗粒可转化得到用于锂离子电池的 4V 阴极。

此外，涂覆工艺可由供应商进行，这样电池制造商就不用为涂覆步骤进行必要工艺改变。

由于对所述材料的涂覆，还可期望改进安全性。

采用无机材料涂覆阴极材料大大抑制了电极材料与电解质的非所需反应，因此，改进了高温下的储存寿命和循环稳定性。

本发明的阴极材料可用于采用常规电解质的锂离子二次电池。合适的电解质为，例如包含选自 LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 或 LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> 及其混合物的导电盐的那些。电解质还可包含有机异氰酸酯 (DE19944603) 以降低水含量。同样，电解质可包含有机碱金属盐 (DE19910968) 作为添加剂。合适的碱金属盐为具有以下通式的碱金属硼酸盐：



其中

$m$  和  $p$  为 0、1、2、3 或 4 且  $m+p=4$ ，且  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  相同或不同，

如果需要，通过单键或双键直接相互键接，

在每种情况下，单独或共同，为芳族或脂族羧酸、二羧酸或碳酸基团，或

在每种情况下，单独或共同，为芳环，选自苯基、萘基、蒽基或菲基，可以未被取代或被 A 或卤素单取代至四取代，或

在每种情况下，单独或共同为杂芳环，选自吡啶基、吡唑基(pyrazyl)或联吡啶基，可以未被取代或被A或卤素单取代至三取代，或

在每种情况下，单独或共同为芳族羟基酸，选自芳族羟基羧酸或芳族羟基磷酸，可以未被取代或被A或卤素单取代至四取代，

且

卤素为F、Cl或Br

且A为具有1-6个碳原子的烷基，可以单卤化至三卤化。其它的合适碱金属盐为具有以下通式的碱金属醇盐：



其中R

为芳族或脂族羧酸、二羧酸或磷酸基团，或

为芳环，选自苯基、萘基、蒽基或菲基，可以未被取代或被A或卤素单取代至四取代，或

为杂芳环，选自吡啶基、吡唑基或联吡啶基，可以未被取代或被A或卤素单取代至三取代，或

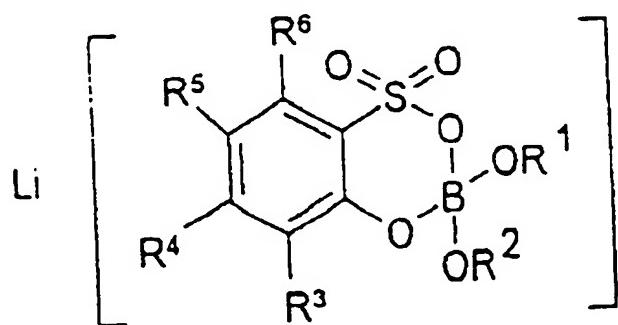
为芳族羟基酸，选自芳族羟基羧酸或芳族羟基磷酸，可以未被取代或被A或卤素单取代至四取代，

且

卤素为F、Cl或Br，

且A为具有1-6个碳原子的烷基，可以单卤化至三卤化。

电解质中还可存在具有以下结构式的锂配合物盐：



其中

$R^1$  和  $R^2$  相同或不同，如果需要通过单键或双键直接相互键接，并且在每种情况下，单独或共同，为芳环，选自苯基、萘基、蒽基或菲基，可以未被取代或被烷基( $C_1-C_6$ )、烷氧基( $C_1-C_6$ )或卤素(F、Cl 或 Br)单取代至六取代，

或在每种情况下，单独或共同，为芳族杂环，选自吡啶基、吡唑基或嘧啶基，可以未被取代或被烷基( $C_1-C_6$ )、烷氧基( $C_1-C_6$ )或卤素(F、Cl 或 Br)单取代至四取代，

或每种情况下，单独或共同，为芳环，选自羟基苯羧基、羟基萘羧基、羟基苯磺酰基和羟基萘磺酰基，可以未被取代或被烷基( $C_1-C_6$ )、烷氧基( $C_1-C_6$ )或卤素(F、Cl 或 Br)单取代至四取代，

且  $R^3-R^6$  在每种情形下，独立地或成对地，如果需要通过单键或双键直接相互键接，具有以下含义：

1. 烷基( $C_1-C_6$ )、烷氧基( $C_1-C_6$ )或卤素(F、Cl 或 Br)，
2. 选自以下的芳环：

苯基、萘基、蒽基或菲基，可以未被取代或被烷基( $C_1-C_6$ )、烷氧基( $C_1-C_6$ )或卤素(F、Cl 或 Br)单取代至六取代，

吡啶基、吡唑基或嘧啶基，可以未被取代或被烷基( $C_1-C_6$ )、烷氧基( $C_1-C_6$ )或卤素(F、Cl 或 Br)单取代至四取代，

可通过以下方法(DE19932317)来制备：

- a) 在合适的溶剂中在 3-、4-、5-或 6-取代的酚中加入氯磺酸，
- b) 将来自 a) 的中间体与氯三甲基硅烷反应，过滤并分馏，
- c) 将来自 b) 的中间体与四甲氧基硼酸(1-)锂在合适的溶剂中反应并从中分离出最终产物。

电解质还可包含具有下式的化合物(DE19941566)：



其中

$Kt=N$ 、P、As、Sb、S 或 Se

$A=N$ 、P、 $P(O)$ 、O、S、 $S(O)$ 、 $SO_2$ 、As、 $As(O)$ 、Sb 或  $Sb(O)$

$R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$

相同或不同，且分别为：

H、卤素、取代和/或未取代烷基  $C_nH_{2n+1}$ 、具有 1-18 个碳原子和一个或多个双键的取代和/或未取代链烯基、具有 1-18 个碳原子和一个或多个三键的取代和/或未取代炔基、取代和/或未取代环烷基  $C_mH_{2m-1}$ 、单取代或多取代和/或未取代苯基、取代和/或未取代杂芳基，

A 可包括在  $R^1$ 、 $R^2$  和/或  $R^3$  中的各种位置，

$Kt$  可包括在环或杂环中，

键接到  $Kt$  上的基团可以相同或不同，

其中

$n=1-18$ ，

$m=3-7$ ，

$k=0$  或  $1-6$ ，

$l=1$  或  $2$  ( $x=1$  时) 和  $1$  ( $x=0$  时)

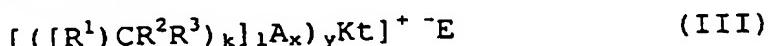
$x=0$  或  $1$ ，

$y=1-4$ 。

制备这些化合物的方法的特征在于，将具有以下通式的碱金属盐：



其中  $D^+$  选自碱金属，在极性溶剂中与具有以下通式的盐进行反应：



其中

$Kt$ 、 $A$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $k$ 、 $l$ 、 $x$  和  $y$  定义如上，且

$\bar{E}$  为  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、或  $PF_6^-$ 。

此外，还可以使用包含下式化合物的电解质 (DE19953638)：



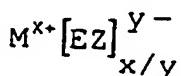
其中

$X$  为 H、F、Cl、 $C_nF_{2n+1}$ 、 $C_nF_{2n-1}$ 、 $(SO_2)_kN(CR^1R^2R^3)_2$ ，

$Y$  为 H、F 或 Cl，

$Z$  为 H、F 或 Cl，

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 为H和/或烷基、氟烷基、环烷基，  
 $m$ 为0-9，且如果  $X=H$ ， $m$ 不等于0，  
 $n$ 为1-9，  
 $k$ 为0(如果  $m$ 等于0)及  $k$ 为1(如果  $m$ 等于1-9)，  
通过部分氟化或全氟化烷基磷酰基氟化物与二甲基胺在有机溶剂中的反应而制成，以及具有以下通式的配合物盐(DE19951804)：



其中

$x$ 、 $y$ 为1、2、3、4、5或6，

$M^{x+}$ 为金属离子，

E为Lewis酸，选自： $BR^1R^2R^3$ 、 $AlR^1R^2R^3$ 、 $PR^1R^2R^3R^4R^5$ 、 $AsR^1R^2R^3R^4R^5$ 、 $VR^1R^2R^3R^4R^5$ ，

$R^1-R^5$ 相同或不同，如果需要通过单键或双键直接相互键接，在每种情况下单独或共同具有以下含义：

卤素(F、Cl或Br)，

可部分或完全被F、Cl或Br取代的烷基或烷氧基( $C_1-C_8$ )，

芳环，如果需要通过氧原子键接，选自苯基、萘基、蒽基和菲基，可以未被取代或被烷基( $C_1-C_8$ )或F、Cl或Br单取代至六取代，

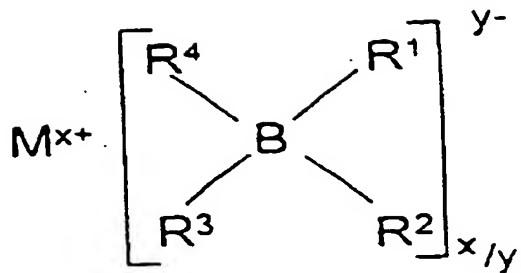
芳族杂环，如果需要通过氧原子键接，选自吡啶基、吡唑基或嘧啶基，可以未被取代或被烷基( $C_1-C_8$ )或F、Cl或Br单取代至四取代，且Z为 $OR^6$ 、 $NR^6R^7$ 、 $CR^6R^7R^8$ 、 $OSO_2R^6$ 、 $N(SO_2R^6)(SO_2R^7)$ 、 $C(SO_2R^6)(SO_2R^7)(SO_2R^8)$ 或 $OCOR^6$ ，其中

$R^6-R^8$ 相同或不同，如果需要通过单键或双键直接相互键接，且在每种情况下单独或共同为：

氢原子或按照对  $R^1-R^5$ 的定义，

通过将合适的硼或磷Lewis酸/溶剂加成物与锂或四烷基铵的酰亚胺、甲烷化物或三氟甲磺酸盐进行反应而制成。

也可存在具有以下通式的硼酸盐(DE19959722)：



其中：

M为金属离子或四烷基铵离子，

x、y为1、2、3、4、5或6，

$R^1-R^4$ 是相同或不同的烷氧基或羧基( $C_1-C_8$ )，可根据需要通过单键或双键直接相互键接。这些硼酸盐通过将四烷氧基硼酸锂或醇锂与硼酸酯的1:1混合物与合适的羟基或羧基化合物以2:1或4:1的比率，在非质子传递溶剂中进行反应而制成。

以下描述本发明的一个一般例子。

#### 涂覆阴极材料的工艺

将4V阴极材料，尤其是具有层状结构的材料(例如， $Li(CoMe_z)O_2$ 或 $Li(Ni_{1-x-y} Co_x Me_y)O_2$ )和尖晶石( $Li(MnMe_z)_2O_4$ )，悬浮在极性有机溶剂，如醇、醛、卤化物或酮中，尖晶石还可悬浮于水中，然后引入反应容器。也可将这些材料悬浮在非极性有机溶剂如环烷烃或芳族化合物中。反应容器是可加热的并配有搅拌器。将反应溶液加温至10-100°C，这取决于溶剂的沸点。

合适的涂覆溶液是选自Zr、Al、Zn、Y、Ce、Sn、Ca、Si、Sr、Ti和Mg的盐和其混合物的可溶于有机溶剂或水的可溶金属盐。合适的水解溶液是相应于在涂覆溶液中使用的溶剂的酸、碱或水。

缓慢计量加入所述涂覆溶液和水解溶液。计量的量和速率取决于所需的涂层厚度和所用金属盐。为了确保定量地进行水解反应，过量加入水解溶液。

反应结束之后，将溶液过滤，然后将所得粉末干燥。为了保证完全转化成金属氧化物，必须将干燥粉末煅烧。将所得粉末加热至400-1000°C，优选700-850°C，然后在该温度下保持10分钟至5小时，优选20

至 60 分钟。

所述颗粒可具有一层或多层涂层。如果需要，第一涂层可以是一种金属氧化物，以后的涂层可以是其它金属氧化物。

以下实施例用于说明本发明，而非用于任何限定。

### 实施例

#### 例 1

##### 用 ZrO<sub>2</sub> 涂覆阴极材料的工艺

将 100 克锂-锰尖晶石(来自 Merck 的 SP30 Selectipur®)和作为溶剂的 500 毫升乙醇加入到 2 升烧瓶中。该烧瓶浸入水浴并设有搅拌器。将水浴加热至 40℃。

所用涂覆溶液是溶于乙醇(521.8ml)的四丙基原锆酸酯(26.58g)。所用水解溶液是水(14.66g)。将这两种溶液慢慢计量加入。约在 6.5 小时后完成锆的丙基化物的添加。为了确保水解反应也定量进行，另外加入 16.2 小时的水(36.4g)用于后水解。

反应完成后，过滤含乙醇的溶液，所得产物在约 100℃ 下干燥。为了确保完全转化为 ZrO<sub>2</sub>，必须煅烧干燥粉末。因此，干燥后将该粉末加热至 800℃ 并在该温度下保持 30 分钟。

#### 例 2

##### 高温储存试验

使市售尖晶石阴极粉末 SP30 和 SP35 (来自 Merck 的 Selectipur®)。将样品，未处理的 SP30 和 ZrO<sub>2</sub> 涂覆的 SP30 在每种情况下加入 1 升铝瓶(约 3 克样品)中，并将 30 毫升电解质加入(来自 Merck 的 LP600 Selectipur®, EC:DEC:PC 2:1:3 1M LiPF<sub>6</sub>)。随后以气密方式密封铝瓶。这些制备均在氩气冲洗的手套箱中进行。以这种方式制备的瓶随后经锁闭装置从手套箱中取出并置于 80℃ 干燥室内 6 天或 13 天。存储试验结束时，将铝瓶冷却至室温并再次经锁闭装置引入到手套箱中，并在那打开。滤除电解质，通过 ICP-OES 定量确定溶于电解质中的锰量。

表 1 比较了未涂覆和涂覆的锂锰尖晶石的分析结果。

	未涂覆 SP30	ZrO <sub>2</sub> 涂覆的 SP30
室温, 15 天	5ppm	3ppm
80°C, 6 天	220ppm	100ppm
80°C, 13 天	460ppm	140ppm

表 1: 锰测定的结果

未涂覆的尖晶石的锰溶解量相当多并随时间进一步增加。相反，涂覆的尖晶石的锰溶解量在绝对数值和随存储时间的变化量上均显著降低。显而易见，对这些阴极材料，由于金属氧化物的涂覆大大改进了高温储存寿命。

### 例 3

#### 高温循环

在 60°C 循环按实施例 1 制备的涂覆阴极粉末和作为对比的未涂覆材料(来自 Merck 的 SP30 Selectipur®)。

为了制备电极，阴极粉末与 15% 导电黑和 5% PVDF(粘结剂)充分混合。将如此制备的膏剂涂覆在充当集电体的铝网上，并在氩气氛下减压下 175°C 干燥过夜。将干燥的电极经锁闭装置引入氩气冲洗的手套箱中，并安装在测试电池中。反电极和参比电极是锂金属。所用电解质是 来自 Merck 的 LP50 Selectipur®(在 EC:EMC 50:50 重量% 中的 1M LiPF6)。将具有所述电极和电解质的测试电池置于钢容器中，并以气密方式密封。以这种方式得到的电池经锁闭装置从手套箱中取出，并置于设于 60°C 的气氛控制的室内。将该电池连接于恒压 / 恒流器，循环该电池(充电 5 小时，放电 5 小时)。

结果显示，未涂覆尖晶石的循环稳定性低于涂覆的尖晶石的循环稳定性。

在首次的 5 个循环中，发生不可逆反应，例如，在阴极和阳极上形成膜，表示它们不能用于计算。未涂覆的尖晶石每循环的容量损失是 0.78mAh/g，而 ZrO<sub>2</sub> 涂覆的尖晶石仅有 0.45 mAh/g 每循环的损失。这

01.11.15

实质上使每循环的容量损失减小了一半。这说明通过涂覆氧化物使阴极材料的高温循环稳定性得到了显著改善。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**